

# 有機質面に沿っての線条図形並びにその性質 (第2報)

池 尻 忠 夫<sup>\*</sup>

## Studies on Streamer Figures Along the Organic Membrane and Their Characteristics. (II)

Tadao IKEJIRI

By electric sparking, abnormal streamer figures were produced along the sensitive paper which had been exposed to light, when it was used for the organic membrane. So that, from several points of view, various experiments were carried out to study those fundamental characteristics and to offer data to discuss the formation of figures.

Namely, in this report, the experimental results concerning the effects of surrounding media, the pressure, the surface treatment of test material, the form of electrode and the polarity of applied voltage, were described.

### 1. 緒 言

有機質面に沿って生ずる放電図形の概要については前報<sup>(1)</sup>に於て報告したが、その後更に諸種の実験により未知の性質が見出されたので、これ等について報告する。すなわち、外周媒質、気圧、供試面の表面処理、電極形状及び極性等の影響等について調べ放電図形の生成原因探究についての一資料とした。

### 2. 実験装置及び方法

実験装置は前報<sup>(1)</sup>のものと全く同様で、電源としては主として直流を用い比較の為、交流、衝撃波及び高周波を印加した。試料は、ガスライト印画紙、クロロブロマイド印画紙、ブロマイド印画紙等を用い、何れも感光したものを使用した。

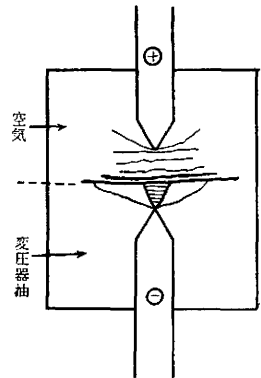
### 3. 実 験 結 果

#### (3・1) 外周媒質の影響

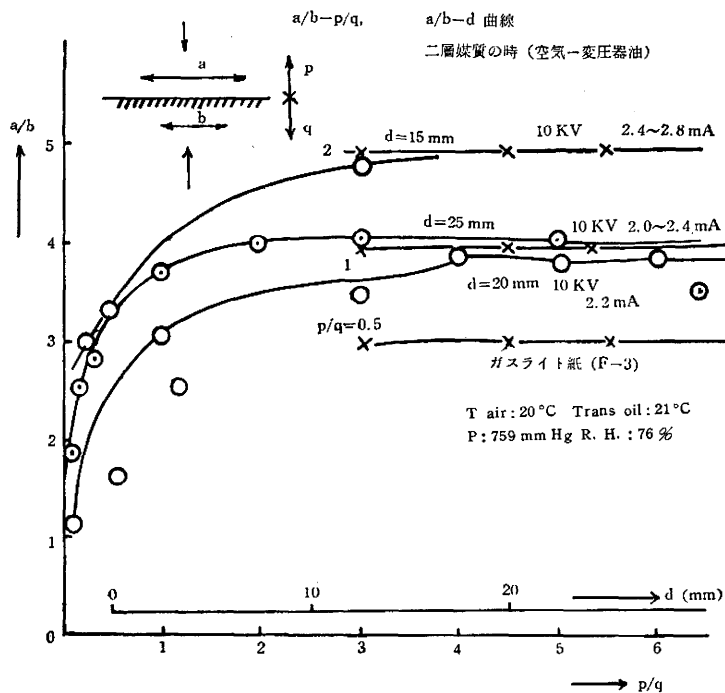
絶縁性の液体媒質として、変圧器油、ベンゼン、キシロール、ヘキサン、トルエン、シリコンオイル等を用いて実験したが、これ等の液中に於ても、大気中と同様の図形が形成された。線条の延び及び巾は大気中の場合に比し、かなり減少するが、その数には顕著な変化は認められなかった。この場合も印画紙面は感光させ或る程度紙面が変色し、線条の判別が容易になる状態に於て研究した。(又液中にて感光させても同様である。) 図形の様子は変圧器油中の場合、最も鮮明であり、

<sup>\*</sup> 工学部講師

他の場合は殆んど変化は認められなかった。これは変圧器油の増感剤としての作用によると考えられる。次に気中と液中の図形の拡りの比較を見る為に印画紙を第1図に示すように垂直に保持して電圧を印加すると、気中の部分は線条の拡りが急速に拡大されるに反し液中の拡りは一向に増大せず気中の部分の数分の一程度である。然も空気と液体の境界部に於て伸びは最大で且つ境界部に沿い伸びようとする。尚境界部に於て線条は最も明瞭な色彩を示している。両電極の中間にて甚しい時は発煙し拡大する。気中の伸びとの割合は液面の位置により幾分変動し、これらの関係を示すと第2図の如くである。その液面も静電界の為、変形を受け変動の一因となる。更に第3図のように三部分に区別される時に於ても三部分共、皆伸びの長さを異にしている。又電極よりの炭化路が液面に迄到達し、液中に於てのみ線条図形が見られる事もある。電圧印加時間を増大した時、初めのうち或る程度の時間中は気中における線条の伸びは増加するが、液中の伸びはあまり増加しない。然しその割合は印加時間により顕著な変化を示さない。この関係は第4図に示される。概して絶縁油中の線条は気

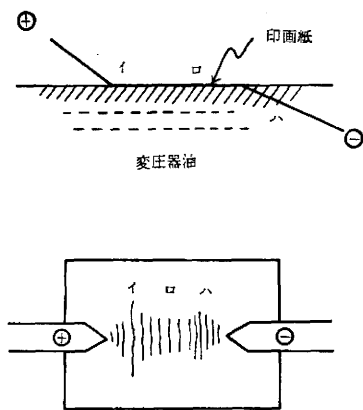


第1図



第2図

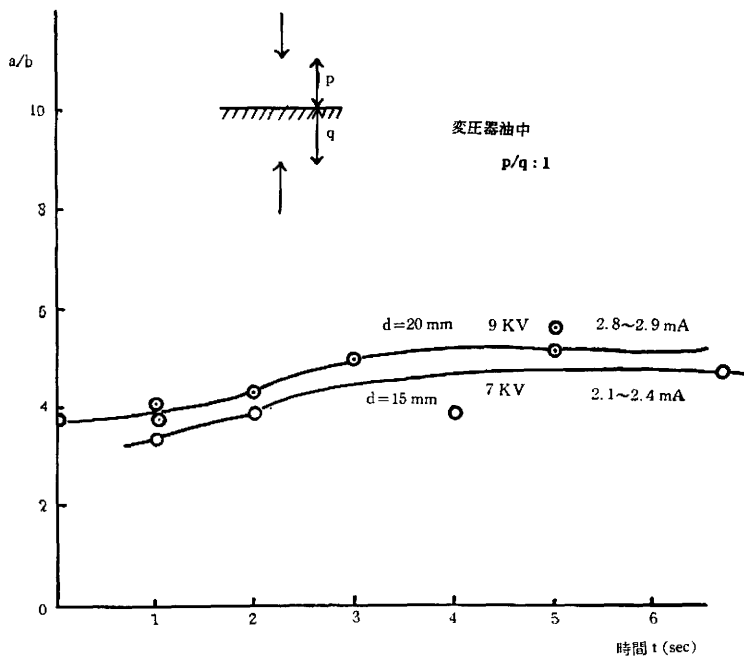
中の線条に比して色彩は濃厚であり、ばらつきも少い。一例としてガスライト印画紙の場合 (変圧器油使用)、線条の色彩は濃黄色を呈し、クロロブロマイド印画紙の場合茶褐色を呈す。液体の膜を薄く塗布した時でも、この図形はできるが、そのとは幾分異なり線条の伸びが大きい。更に液を印画紙に浸潤させた後引上げて、電圧を印加した場合は、薄膜塗布の場合よりも更に伸びは減少するが液中のそれよりは大きい。尚気中放電の場合に見られる陰極よりの折出物は見られないが、放電により局部破壊を起し樹枝状の炭化路が発達し線条図形の変歪を起す事がある。印画紙の



第 3 図

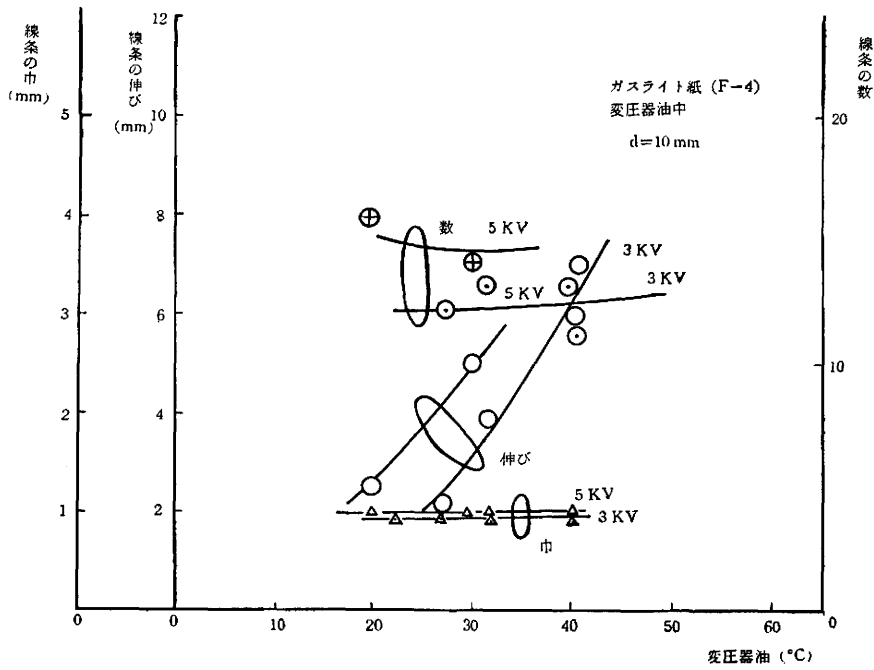
相違による影響は色彩の変化以外はあまり認める事ができなかった。以上のような図形生成の相違は電位の傾きの相異, 供試面の性質及び気中と液中の熱伝導及び冷却効果の相異等が複雑に関係しているものと思われる。更に油温を  $10^{\circ}\text{C}$  より  $40^{\circ}\text{C}$  迄変化させた時の線條の諸特性と油温との関係及び絶縁抵抗と油温との関係を第 5. 1, 2 図に示す。これ等より見ると高温時には油の絶縁抵抗が小になる為電流は油中を流れ紙面を流れていないように考えられる。又油中浸漬時間と絶縁抵抗とを温度を変数として示すと第 6 図のようになり夫々温度  $40^{\circ}\text{C}$  附近, 油中浸漬後 2 時間程度で飽和に達する。

次に外周気体媒質を種々変更して, その影響を調べて見た。気体の種類としては, 炭酸ガス, 窒素, アンモニア, 塩化水素, 塩素, 亜硫酸ガス等を用いた。炭酸ガス窒素及

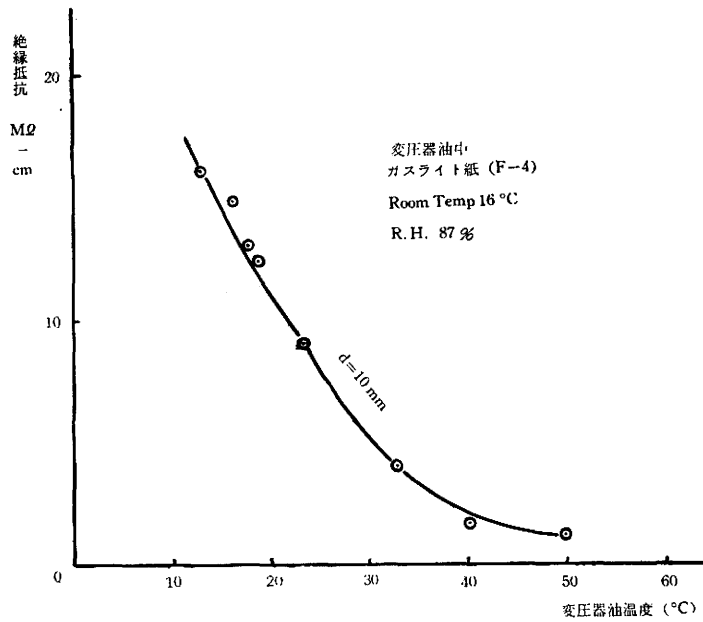


第 4 図

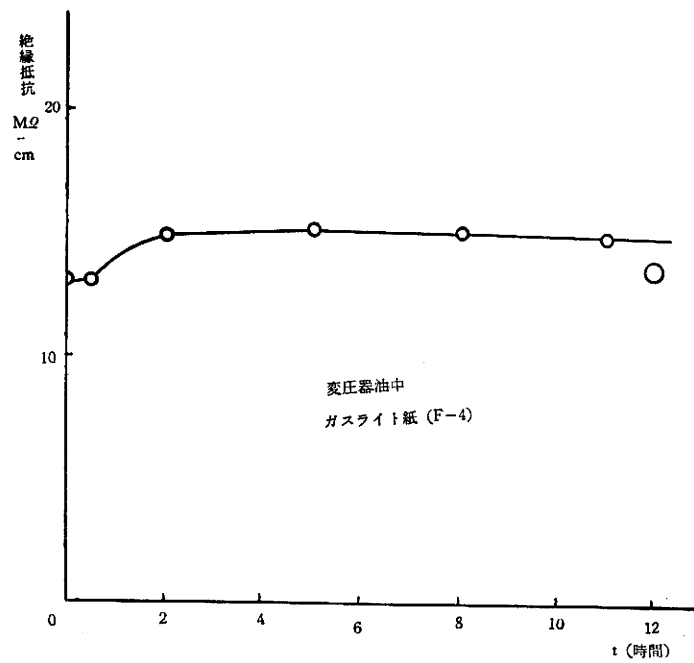
び亜硫酸ガスの場合は空気中と何等差異はなく同様に生成される。アンモニア気中(還元性)に於ては例えばガスライト印画紙(F-3)を使用した時は, 感光した状態で紫色を呈するが, アンモニアガスの存在に於て化学変化を起し, 黄橙色に変色する。電圧を印加すると電極間は再び紫色に変色し, 図形は明確には認め難いが, 伸展する様子はわかる。即ち点々と線條跡らしいものが出来ている。然し紫色変色部の外縁は黄色に変化している。(この場合発生したアンモニアガスはナトリウムカルクを通して乾燥したが不十分であったので紙面は吸湿の為, この時の絶縁抵抗は約  $1 \sim 1.5 \text{ M}\Omega\text{-cm}$  程度であった。一般にガス体中に於ては, セラチンの気体収着の現象もあり絶縁抵抗も幾分変化を与えらると思われる。)塩化水素中に於ては, ガスライト印画紙(F-3)を使用した時, 赤桃



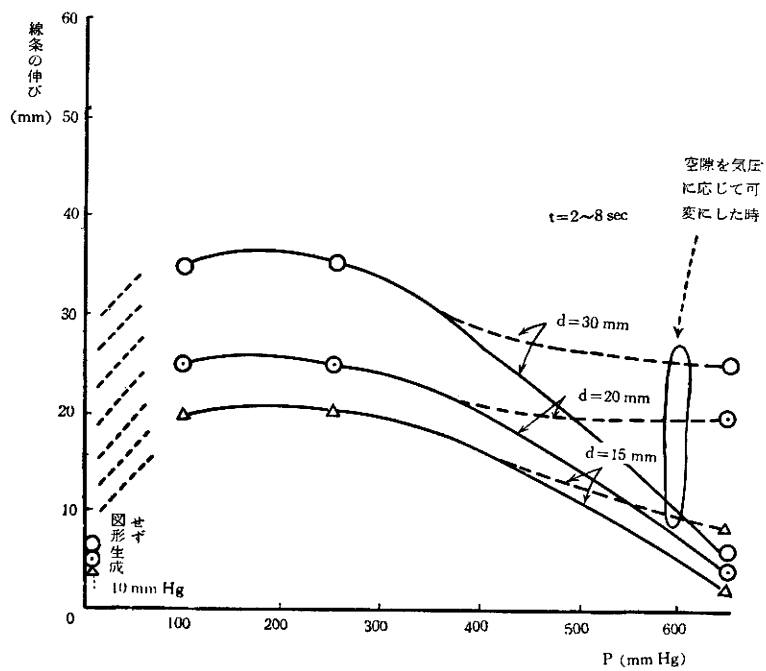
第 5.1 図



第 5.2 図



第 6 図

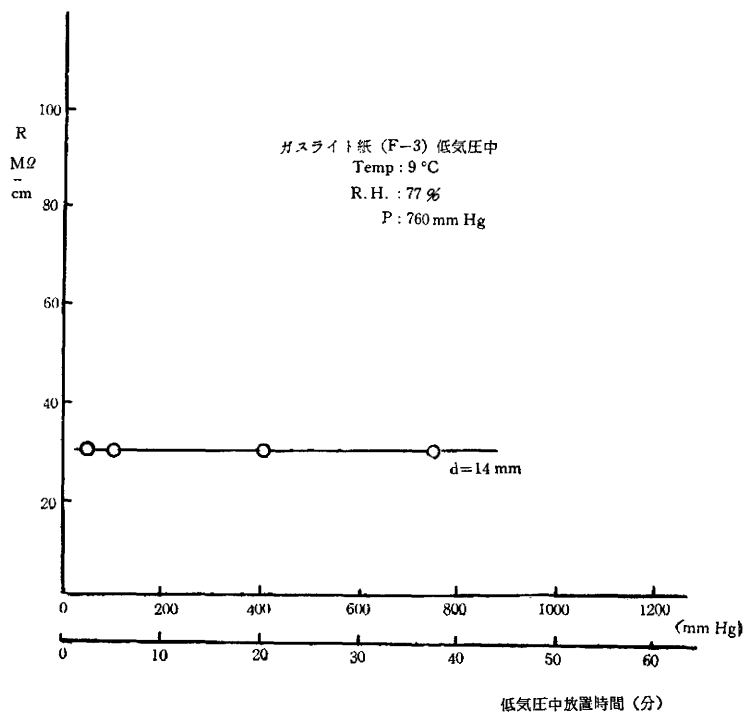


第 7 図

色地に白く濁った放電路の跡が見えるが、線条は明瞭に認められなかった。然し電圧を一旦切断し更にもう一回印加すると、既報の<sup>(1)</sup>ような空白部分を生ずる等の事より、線条図形の生成成は同様に可能なものと考えられる。更に塩素気中ではガスライト印画紙(F-3)の場合、淡桃色地に橙色の変色を来し、そこに黄色の図形が出来るが、線条の数は2~3個程度であった。これも乾燥不十分なる為絶縁抵抗の低下によるものと思われる。尚電極(アルミニウム)及び膜面は長く放置すると化学変化の為腐蝕する。以上により各種気体媒質内に於ても特にその乾燥に留意すれば、図形の生成は可能である事がわかる。従って本質的には空気中と異なる所はないように思われ外周気体媒質の影響をうけないように考えられる。これは図形の生成が保護膜層又はバライタ層に生成されるとすると、これ等の各層が気体によって余り変化をうけない事と共にイオン等の振舞も制約されないことを示している。

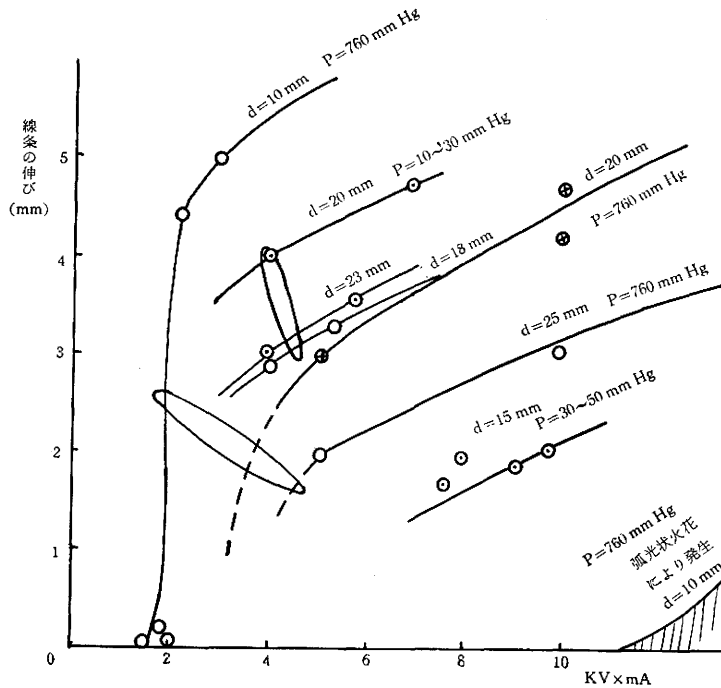
### (3・2) 低気圧に於ける放電図形

気圧を大気圧より順次下げて約1 mm Hgの領域迄到達する時、線条図形の性質が如何に変るかを調べて見た。第7図に示されるように約10~50 mm Hg程度迄低下すると、図形は不鮮明になり単純な加熱による変色のような外観を呈する。従って、この程度の気圧が生成限界だと考えられる。放電路は低気圧の場合供試面を離れる傾向が強くなるので上部印画紙を密に接触させ、放電路が下面に接触するようにした。又低気圧中での絶縁抵抗の変動の有無を測定したが、第8図のように少しの変動も認められなかった。従って図形の生成消滅はこの場合絶縁抵抗の変動には関係ない



事がわかった。又、低気圧中封入時間の効果も調べたが、これも影響はないようであった。電極間隔、印加電力等に対して気圧をパラメータとして延び等との関係を示すと第9図等のようなになる。これ等より考えて見ると気圧の影響は印加電界の低減と同時に、それに伴う発生エネルギーの減少及びその拡散度の大なる為(グロー状になり)紙面を流れず空隙に集中し、表面を伝ってエネルギー

一を供給せず、線図形の生成不能になるのではないと思われる。但し100~400mm Hgの範囲では、電界の低下に拘らず放電電流は大となり（印加エネルギーは大になる）線図の伸び等も同一間隙長ではむしろ大気中より大となる。従って線図形生成の要因が印加電界のみでなく、印加エネルギーに関係ある事を確認する事ができた。（図形の生成はPのみに関係し、p.dには関係しな



第 9 図

い。）この図形の生因に関しては更にイオンの分布等より研究考察中で次報以下に於て詳細に報告する。

### (3・3) 供紙面の種類及び表面処理による影響

現像印画紙と比較の意味で焼出紙（食塩紙、鶏卵紙、P. O. P 紙）等を作製して試みたが図形は同様に生成された。ジャゾタイプ感光紙、重クロム酸ゼラチン紙等では明瞭に現れなかったが、これはゼラチン等の量の少い為だと思われる。次に天然色印画紙（オリエンタル）について調べた。今可視光線中に出すと、潜像の形成により初め淡黄緑色であるが、淡青色→青色→紫色と変化する。この状態で電圧を印加すると図形は生成されるが、その色彩は無色乃至白色である。普通カラー印画紙を取出した状態（常温、常圧の下に於て）での絶縁抵抗は150~160 MΩ-cm 程度で図形の生成も弧光状火花によって形成されその外観は汽泡の盛上った如き感を呈する。今供試印画紙を高湿度気中に放置し絶縁抵抗が80~100 MΩ-cm 程度以下迄低下した状態では、明白な整然たる図形が得られ、その色彩も黒褐色味を帯びる。電圧印加時間が長いと両電極間はブリッジされて、黒褐色の溝（トラッキング）が出来る。そうしてその両側に膜の成分が堆積する。天然色印画紙は、第10図のようにその乳化剤層は各感光剤により層状に作製されたものであるから、図形生成の位置（図形は上層、中間層、下層のどの層に生成されるかと云うこと）及び乳化剤の種類が及ぼす影響等を調べる意味で、図形の生成と印画紙処理方法との関係について考察した。本印画紙は多層乳剂内式発色印画紙であるから、次の様な実験を行った。

(1) 主露光のみによる線条図形の生成

(2) 発色現像処理による線条図形の変化

(3) 停止定着液浸漬後の図形の変化

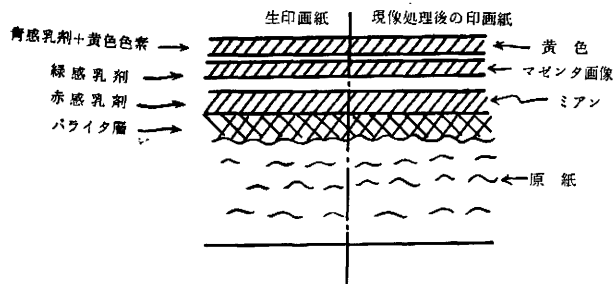
(4) 漂白後の図形の変化

(5) 硬膜液及び定着液浸漬後の図形の変化

(6) 未感光印画紙の定着液浸漬後、電圧印加時の図形の有無

(7) 未感光印画紙現像処理後、電圧印加時の図形生成の有無

(8) 未感光印画紙漂白液浸漬後、電圧印加時の線条図形の状況



第 10 図

初め印画紙に図形生成後、直ちに現像処理を行うと緑変し、次いで緑灰色になるが、図形の存在は認められる。次に停止定着液に入れると茶褐色に変ずるが、尚図形の存在はわかる。更に清浄液に入れ取出して、漂白液に浸漬する。印画紙は黒褐色で、線条は緑橙色を呈する。それを硬膜液に入れ、定着液に浸すと黒青色と変色し、線条は青色、焼けは橙褐色であった。尚試料を図形生成後直ちに停止定着液に入れると黄変するが、その存在は認められる。又図形生成後直ちに漂白液に入れた場合は、存在は認められるが、色彩は余り変化がなく幾分薄れるように感じられた。(青白色地である。)更に又図形生成後直ちに定着液に入れると黄白色に転ずるが、線条はみとめられ黄褐色になる。即ち青白色の線条が橙褐色となる。現像液に初めより浸漬し、黄褐黒色に変色した印画紙に電圧を印加すると、絶縁抵抗が極めて低いと図形は生成されず、電圧印加により、蒸気発生し、時間の経過と共に線条の延びの如く外側に向って放散される。即ち乾燥の模様は判るが図形は生成されない。絶縁抵抗が大になり、弧光状火花にて生成されるようになると黄黒色地に茶褐色の線条が生成される。初めより停止定着液に入れた時は淡青色であるが、電圧印加による焼けは盛り上って炭化し易く、線条も生成されるものの如く思われる。漂白液に浸すと黄色になるが、図形も生成される。この場合、更に露光すれば、紙面は青色となり、これより紫色味をます。又単一フィルターを用い単色光を照射し、それによる図形についても観察した。以上により得られた結果について考察すると、図形生成には、乳化剤層の各層が関係していて、単独の層のみに生ずるものとは考えられない。従って各種感光乳剤即ち青、緑、赤感乳剤、黄カップラー、マゼンタカップラー、シアンカップラー等の単独の影響も認められないように思われる。又保護膜層及び原紙等に生成されるのではない事は、普通の印画紙の場合と同様にして表面にきずをつけたり、膜面剝離状態の観察等より確かめた。

一般にこれ等の線条図形は現像液及び定着液に浸した印画紙の場合でも生成されるが、更に印画紙の膜面を化学的に処理した場合に線条図形の影響を見る為に硝酸銀、アンモニア性硝酸銀、タングステン酸銀、モリデン酸銀水溶液等の1%位の溶液に浸漬して調べた。このように銀表面を錐体にする増感作用も増大するが、又線条図形も同様に形成される。更に苛性ソーダと硼酸よりなる溶液、フェニルヒドラジン3/200水溶液、ヒドロキシソ、メチルアミン、エチルアミン等に於ても現われる。硫酸(30%)で処理しても図形は同様に形成される。(但し処理時間は数時間)又補力液{(水、昇汞(漂白)臭化カリウム)(水、塩酸、重クロム酸カリウム(漂白))}(水、硝酸鉛、赤血塩)}、減力液(水1%  $\text{KMnO}_4$ , 稀硫酸)等更に調色液(チオ硫酸ナトリウム、温水)(修酸カリウム、硫酸銅液、赤血塩、酢酸、水)等中に浸漬しても図形の発生には変化はない。又ゼラチン



には多少不純物として、ケラチン、コンドリンの如き蛋白が含まれているが、これ等を大別すると含硫増感剤、還元増感剤、抑制剤となる。これ等個々別々のものについて線条図形に対する影響を考察中であるが、その効果はあまりないように思われる。その他可溶性ハロゲン塩乳剤層、バライタ層層中の不純分の影響及びその含有量の効果等に就いて目下研究中である。次に光化学反応の量子効果を低下せしめる為に減感色素を前浴法により使用して見た。すなわちピナクリプトール、グリーンを例にとれば、1/5000水溶液として暗黒中にて3～6分浸し、2分間水洗し、これに線条図形を生成せしめたが、その影響は余り明瞭ではなかった。

#### (3・4) 各種写真効果存在時の線条図形

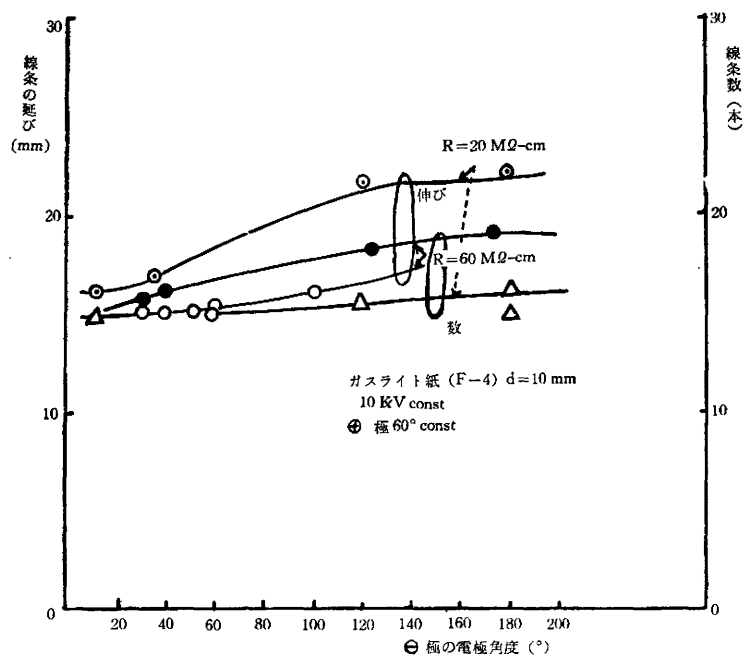
以上の請実験に於ては、光により感光した印画紙に電圧を印加し、線条図形を形成させたが、ここでは薬品又は物質によって潜像を生ぜしめた場合について、線条発生の有無を調べて見た。一般には、ハロゲン化銀粒子にこのような影響を与える物質としては還元性薬品があり、過酸化水素、第一亜硫酸ナトリウム  $\text{NaH}_2\text{AsO}_3$ 、塩化第一錫  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等で、これにて感光した場合にても図形は生成される。次に新しく切断した金属の面、葉、木材等種々の物質の一群にても感光し、この場合も形成される。(この現象は或る種の物質が空気をオゾン化し、これが分解する時に紫外線を発するとか、又は光線を蓄光して、螢光を発し、長い時間放置する事により感光すると考えている。) 次に火花放電、X線等で印画紙を照射するか又は剪断力を加えると、最初の強い光で潜像が出来且つ内部潜像が出来易い。(すなわちクライデン効果の存在する時)この場合の印画紙に電圧を印加した時の線条図形は(火花放電にて感光させた場合)あまり明瞭ではなかったが発生する。更にサバチエ効果の影響を調べて見た。すなわち感光させた印画紙に電圧を印加し、線条図形を生成させて、現像を始め後画面に拡散光を与えて、更に現像をつづけ完全に黒色化する前に引揚げたが、線条図形は反転せずサバチエ効果の影響を受けない事がわかった。アルパート効果について調べる為、マグネシウム閃光を当てクロム酸+硫酸に浸漬して反転の効果調べたが、この場合も影響はなかった。

次にベクレル効果に関して実験を行った。この現象はハロゲン化銀結晶が青色光を吸収することによって潜像ができると結晶構造に歪が出来、固有吸収が長波長に延び且つF中心が新たに長波長光を吸収して更に安定な潜像になるものと考えられるが、この場合黄色又は赤色光にて曝したり、赤色光にて追露光を与え、その後水銀蒸気で現像したりしたが、特異な変化は認められなかった。以上よりわかる如く線条図形の生成は光学的のものではなく電氣的若しくは熱的に或ひはそれに付随して生成されるものである事がわかる。

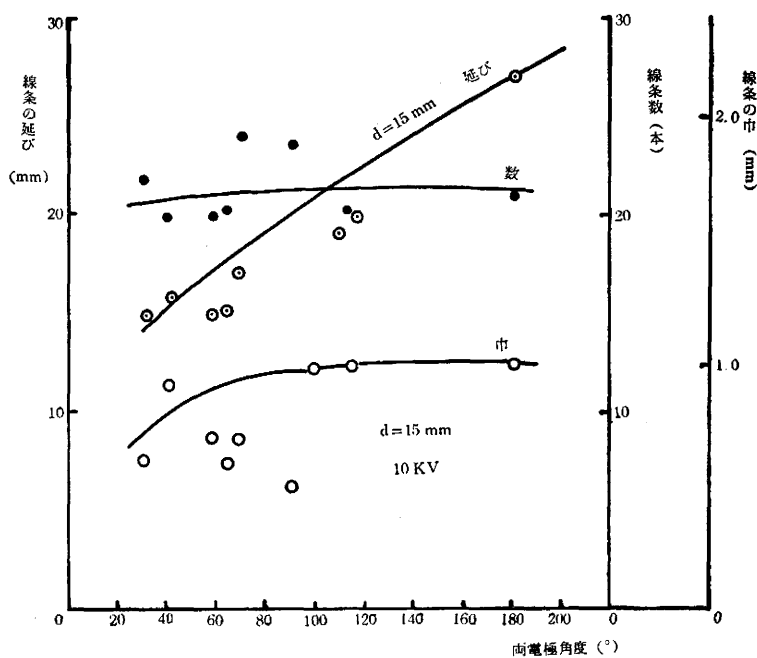
#### (3・5) 極性効果、紙面の幾何学的配置、電極形状、電極配置等の影響

極性効果は殆んど認められなかった。電極形状による影響についてのべると、針電極の場合、正極の角度を一定に保ち、負極の角度を変えると、第11図のように延びは僅かに増大する。(絶縁抵抗は角度と共に減少し、延びはこれによって変化すると思われる。) 両電極尖端の角度を同一に保った時の線条は諸性質をギャップ長をパラメータとして描くと、第12図のようになる。この結果から電極角度が大なる程、電界が平等になる程延びが大きくなることがわかる。次に線条図形が電位の傾きの影響を受ける状況を詳しく知る為に印画紙を水平面より順次傾けて調べた。上部電極付近の線条は下部電極付近のそれより不明瞭で、延びの方向を変じ、下部に向う傾向を有する。すなわち偏向する。この時の両電極付近の延び等を水平面よりの紙面の傾斜角度に対して描くと、第13図の如くなる。又電極軸を軸として回転させた時の諸特性を示すと、第14図のようになる。この場合は電極軸より上部の引きは下部の引きより大になる。電極軸の水平面よりの傾き及び電極軸のなす角と図形の性質との関係は第16図及び第17図のようになる。

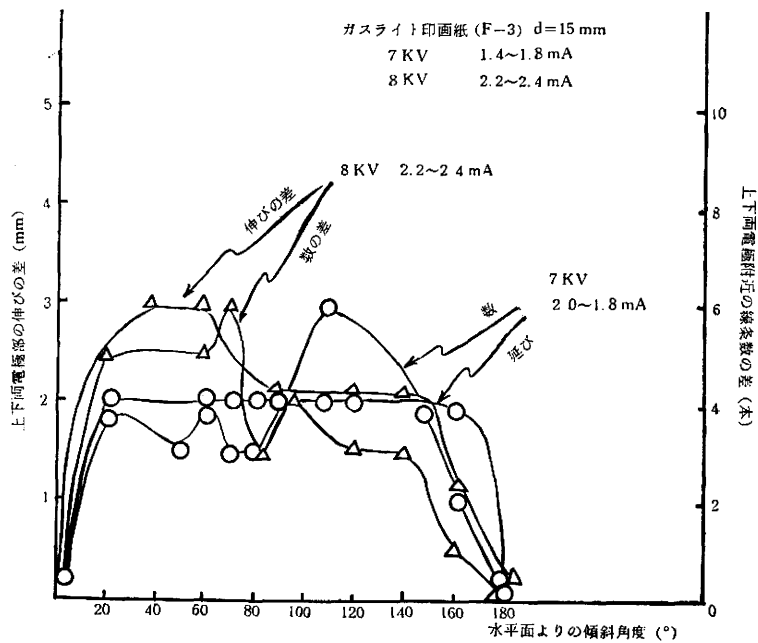
印加電圧繰返し時に空白部の生ずる事は、前報告<sup>(1)</sup>等に於て述べた。ここでは、この特異現象



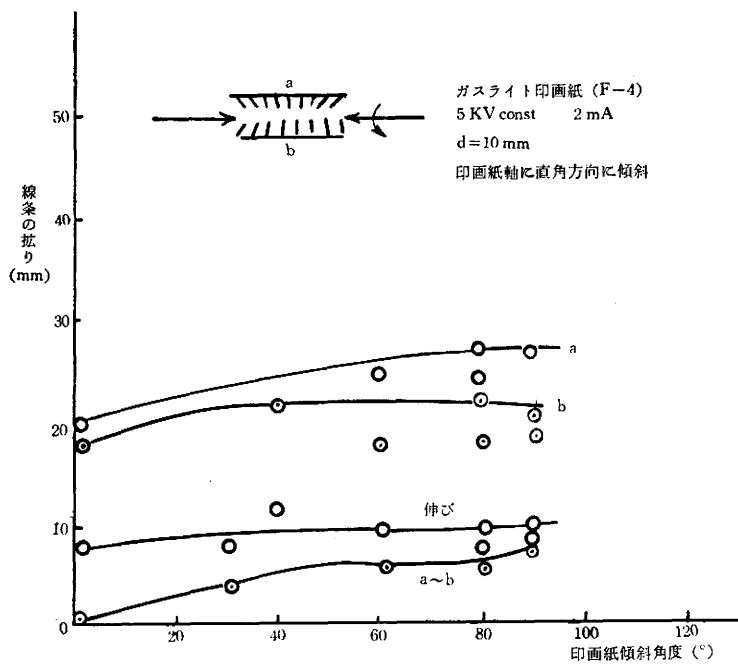
第 11 図



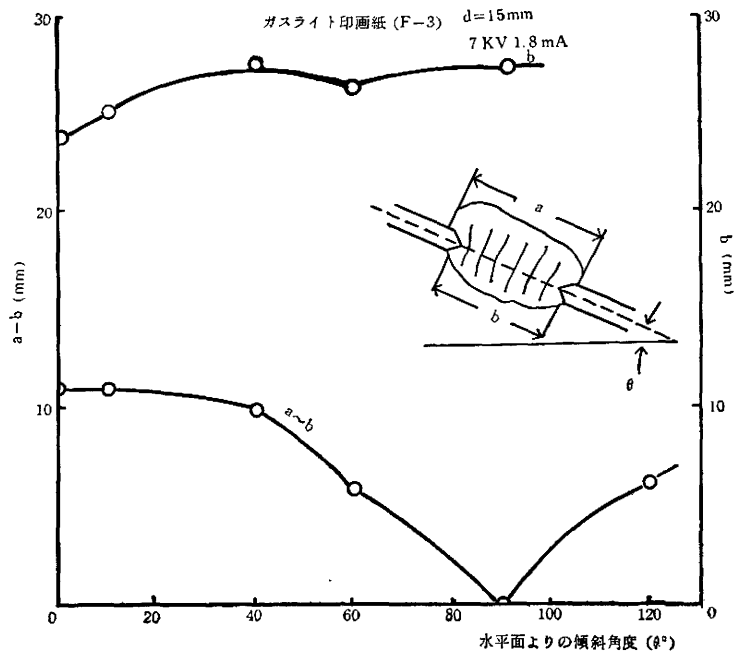
第 12 図



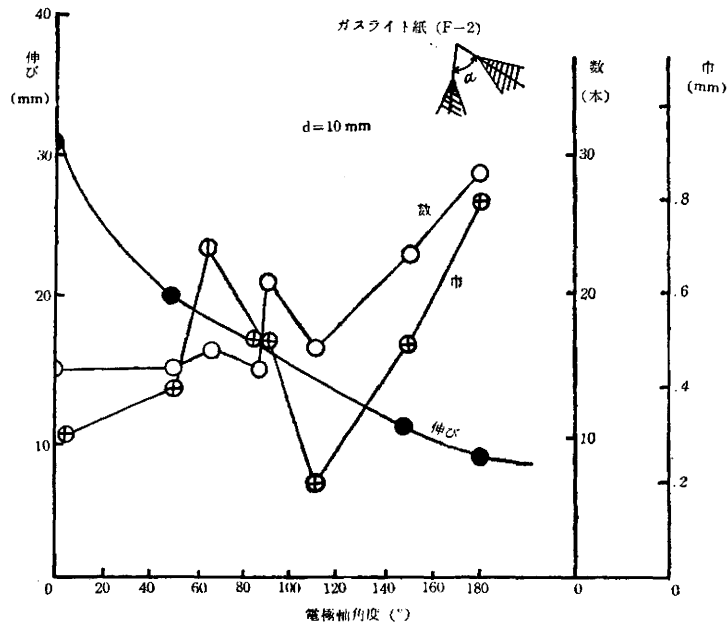
第 13 図



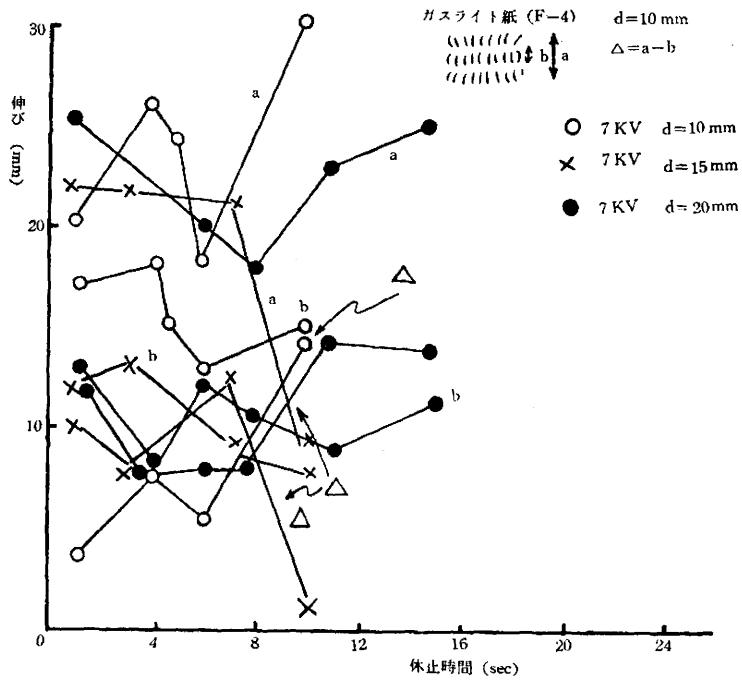
第 14 図



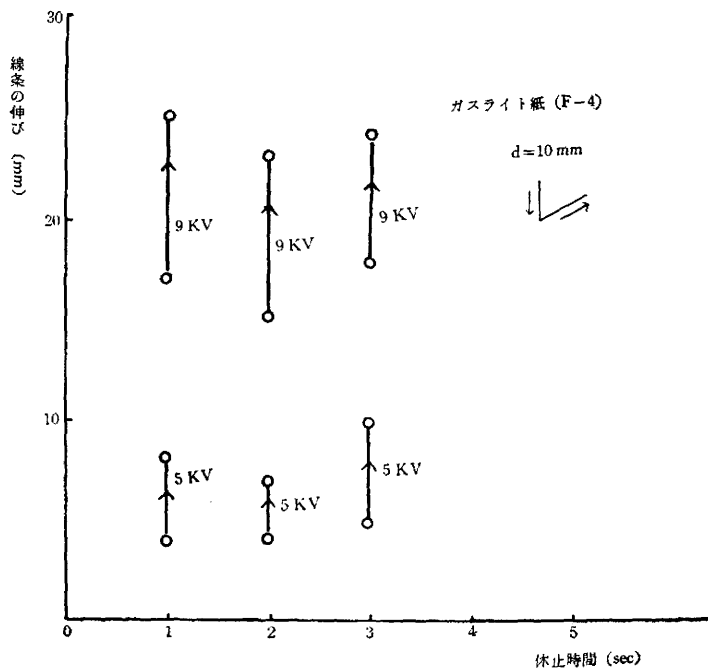
第 16 図



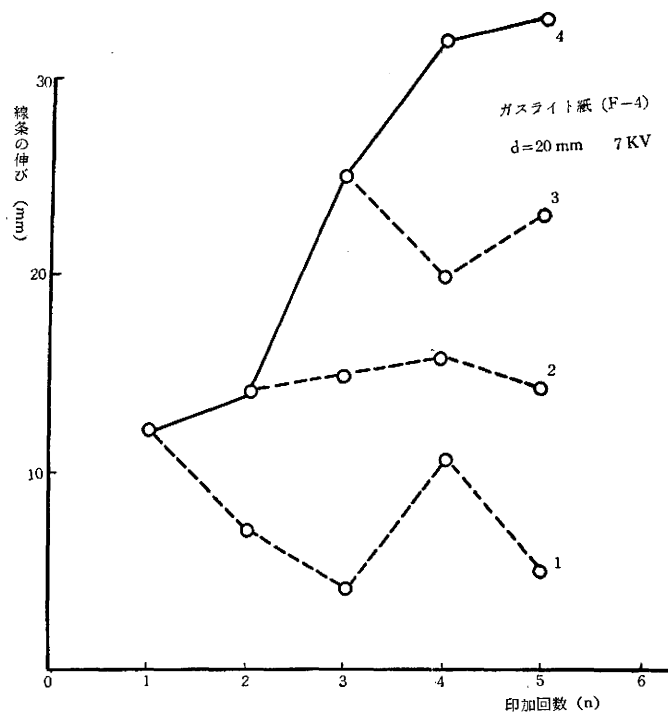
第 17 図



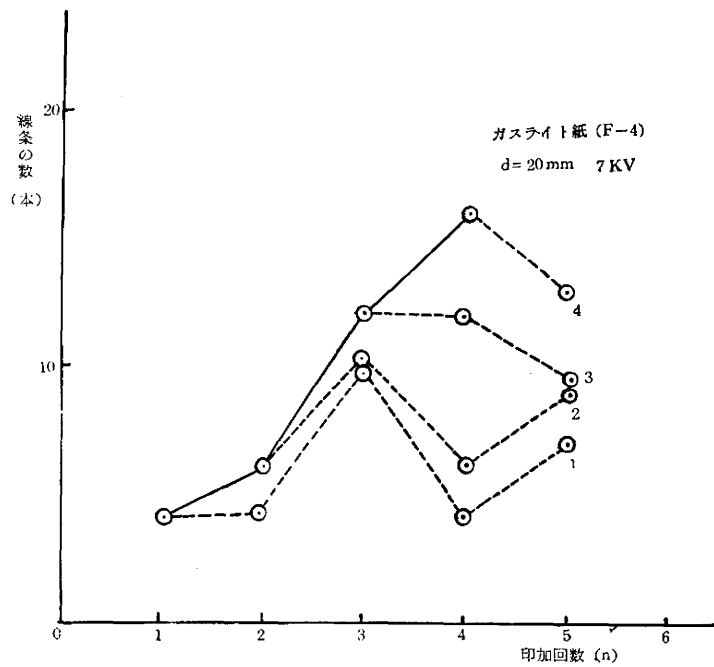
第 18 図



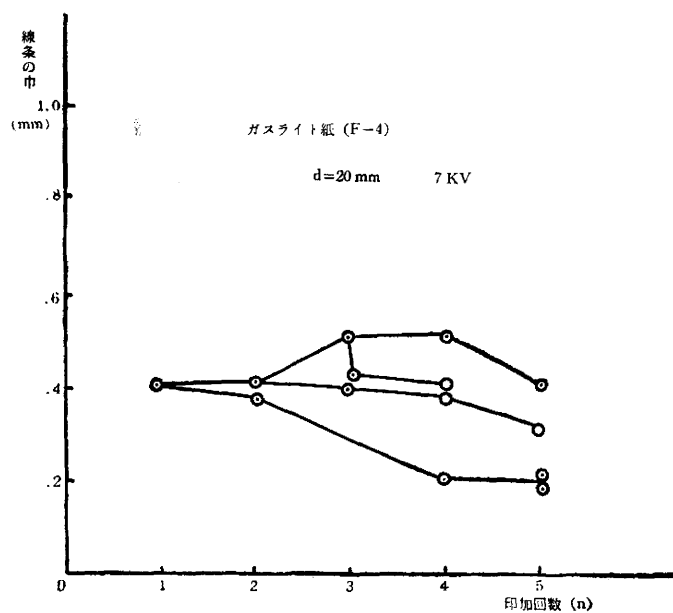
第 19 図



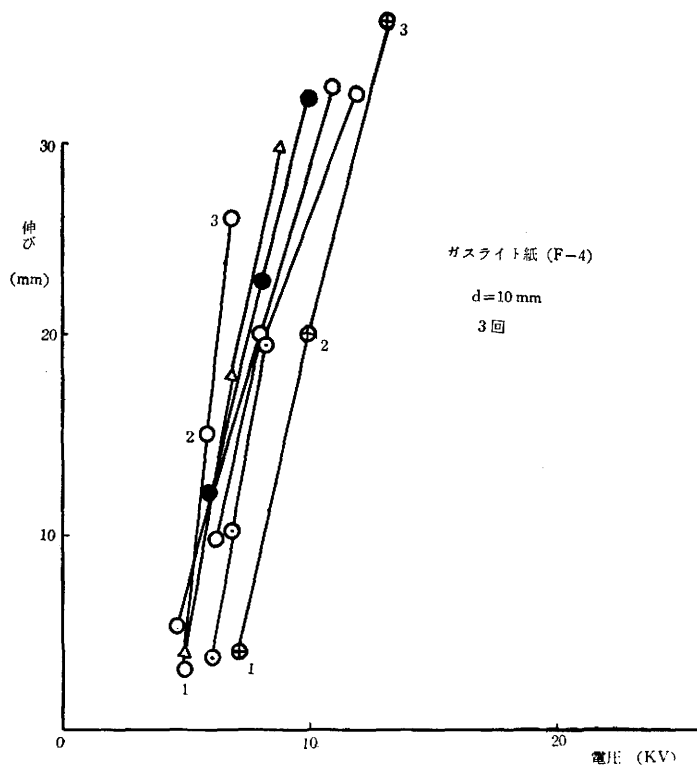
第 20.1 図



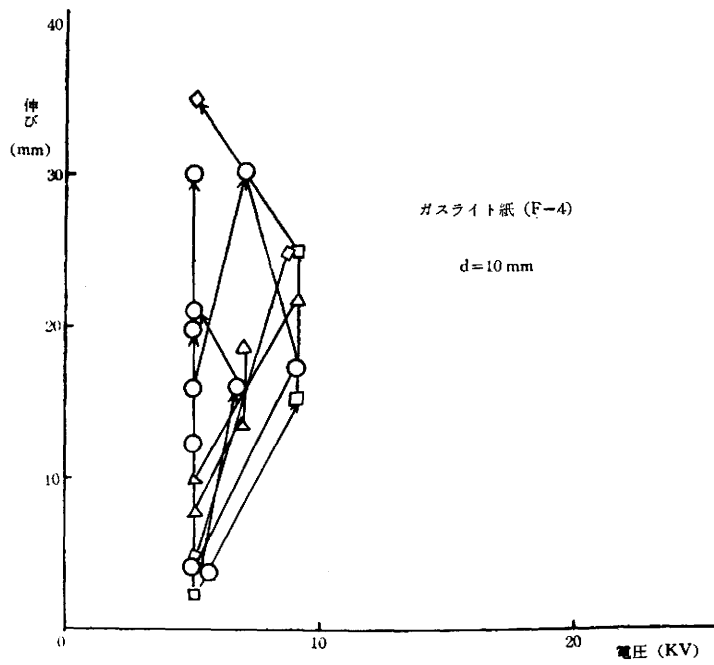
第 20.2 図



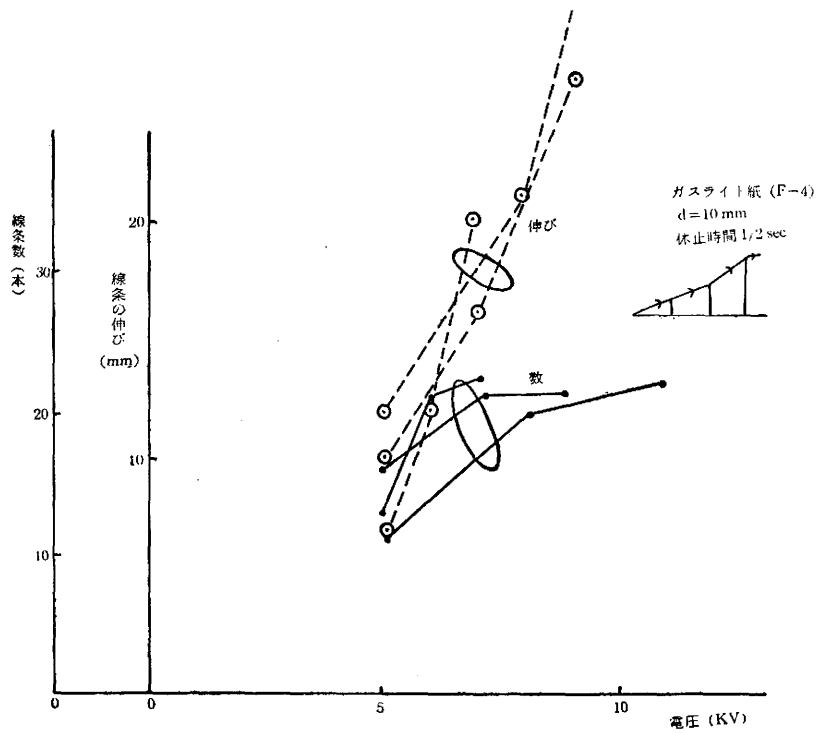
第 20.3 図



第 21 図

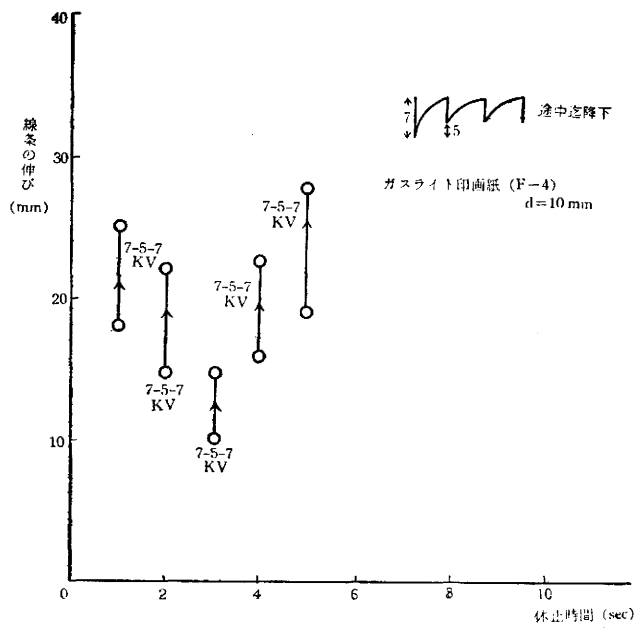


第 22 図

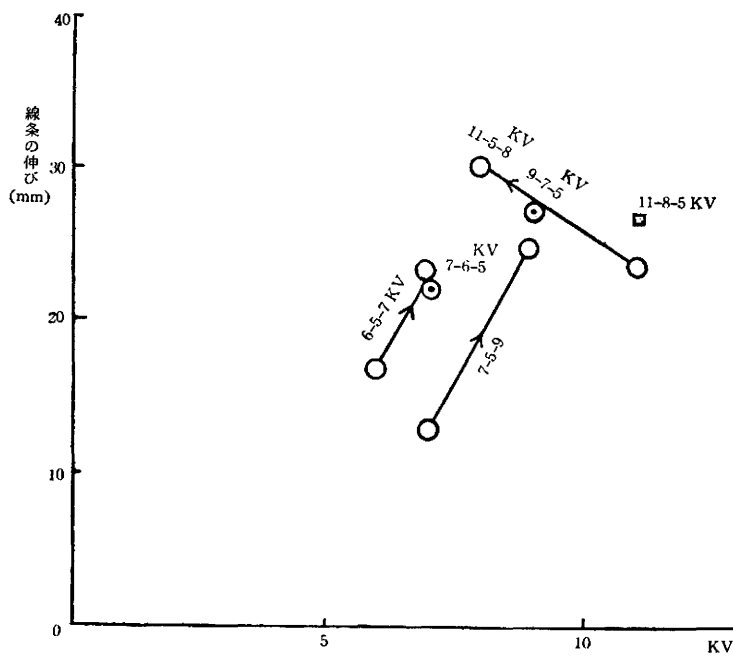


第 23 図

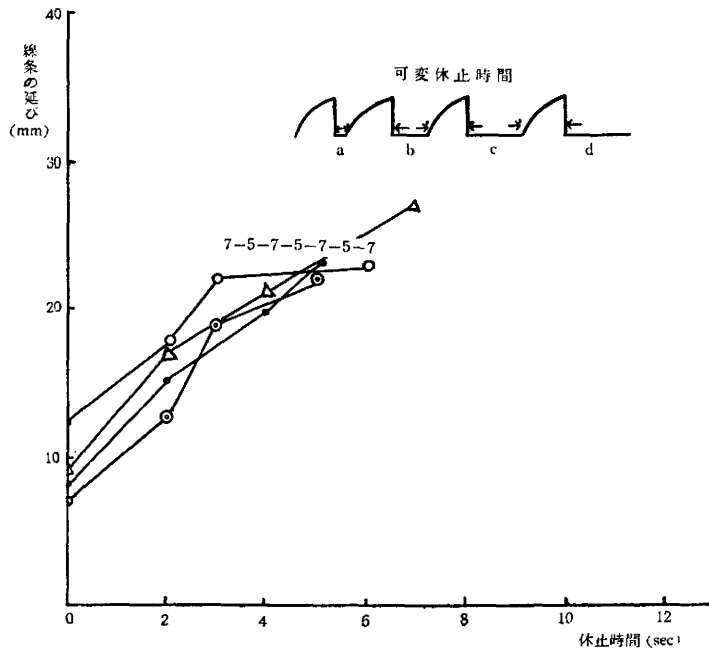




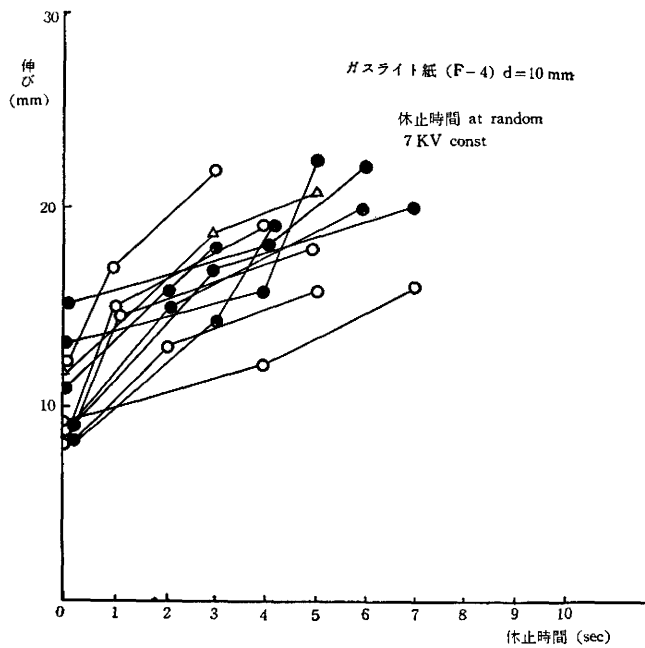
第 24.1 図



第 24.2 図

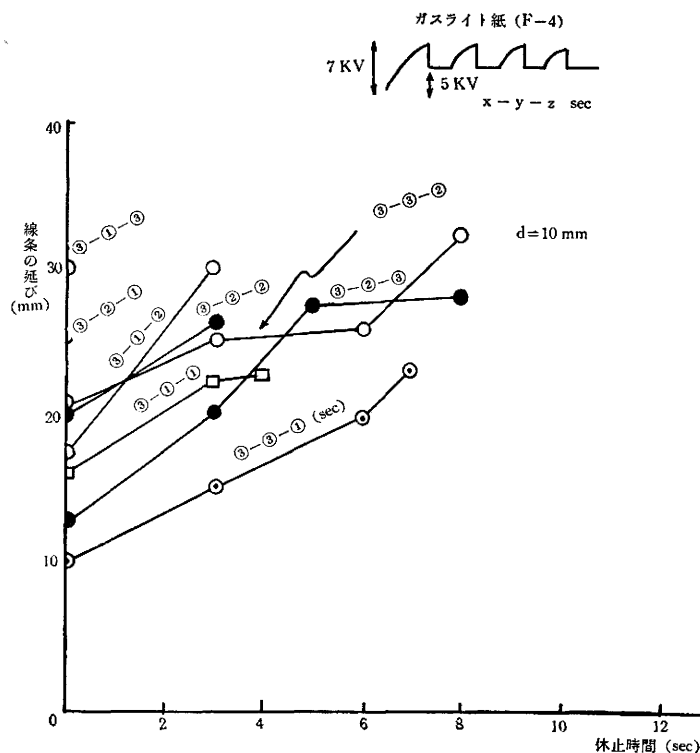


第 25.1 図



第 25.2 図

について少し定量的に調べて見た。この場合の休止時間と図形の伸び等との関係を描くと、第18図のようになる。これは又印加電圧及び間隙長にても影響を受け、第19図のように表わされる。次に繰返し回数を増加させると諸性質は第20図等のようにかわる。印加回数を増大する時順次電圧を種々変更した時、線條の諸性質がどう変るかを示すと、第21図のように伸びの尖端は略々直線的に増



第 26 図

大する事がわかった。(但し本図の場合は繰返し回毎の印加電圧波高値は大になるようにとった。小なるようにとった時の一例は第22図の如くである。)更に上昇、下降の繰返しを行わなくて上昇のみの場合であるが、途中僅かの休止時間を取る場合について測定した。この時は空白部を生じなかったが休止時間を1/g秒にとり印加電圧を一方的に上昇させた時は、印加電圧値に対する線條諸性質との関係は第23図のようになる。各回毎の電圧値を変化させて上昇、下降上昇……を繰返した時の諸性質は、第24.1・2図の如くなる。休止時間を変えて求めた時の関係もここに示す(第25.1・2)。更に印加電圧及び休止時間を共に変化させた時の関係を表わすと、第26図等のようになる。

### (3・6) 膜面上に於ける液滴及び液膜の影響

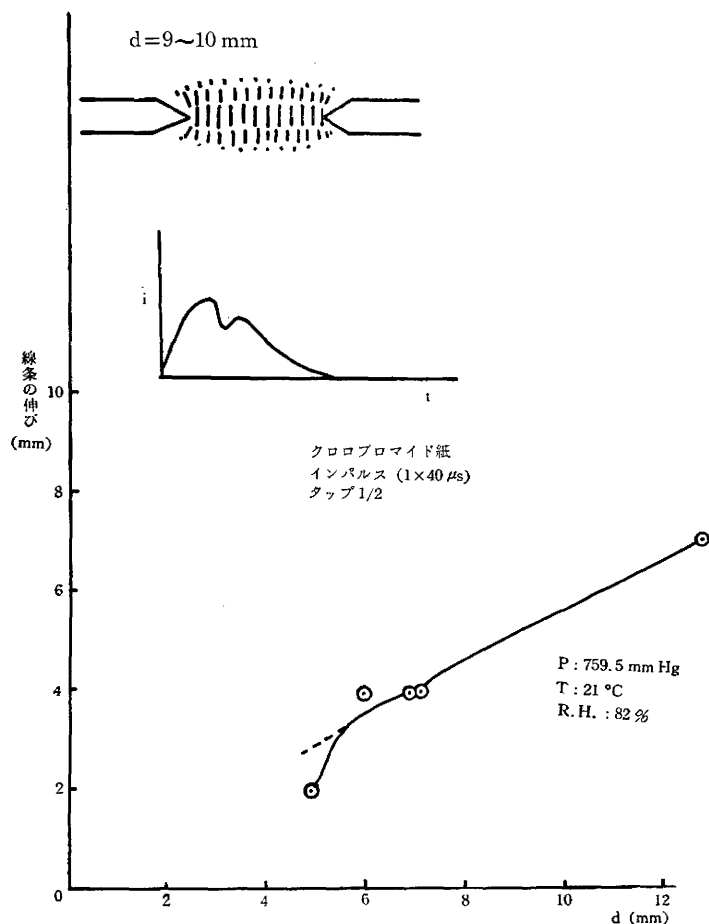
KCl等の電解液を印画紙面上に薄く塗布した場合は、(D.C 印加) 線條図形の生成と共に大体高圧側が焼け始めやすく、黒い樹枝状のやけとなる。後者は電解液の影響によるものと考えられる。然して線條図形を挟んで、焼損が起りやすい。それよりさき、線條図形が明瞭に現れる前に一旦電圧を切断した場合は、液の下部にうすく線條図形の初期のものを認める事が出来るが、これは液と印画紙表面の境界に沿って出来ているようである。再びそれに電圧をかけると、それが増大して進展する。電極間にメチルオレンヂの薄膜を作り電圧を印加する時は、(Fe電極使用) 気泡が陽極より発し陰極に到達し、陰極には、かすのようなものが周囲へ付着する。メチルオレンヂと

フェノールフタレンとの混合液を膜面に付着する時は、陰極では周囲は少し赤色になり焦げやすい。陽極は赤変する。フェノールフタレンのみを陽極付近に塗付する時は変色は起らず、一きよに弧光状火花に進展する。(変色するよりも早く、線条図形は生成されている。) 両電極間にフェノールフタレンの液滴をおく時は、線条図形は水滴の時と同様に二分されるが、液滴の周辺には変色は起らない。更に D.C. 又は A.C. 印加の場合、下部支持ガラス板は、殆んど電極軸上中央部付近に於て、略々等電位線方向に割れる。これは線条図形の温度上昇と関係があるものと考えられる。これに関しては前報告<sup>(1)</sup>に述べた湿潤紙面上の焼けの場合のようにイオンの分布に関する温度分布又は本号別稿<sup>(2)</sup>の如き温度分布が原因しているように思われる。

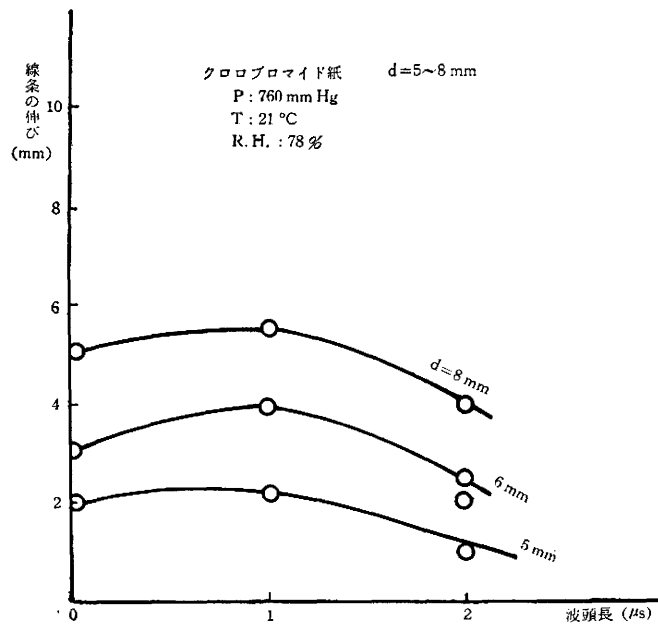
次に両電極間に導体箔 (アルミニウム箔を使用) の存在する場合は線条図形は二分されるが、この場合は水滴等の存在する時と殆んど同様である。又この箔を紙面の上部に貼付する時も、下部に付着した時も差異は見られず、更に印画紙に箔を付着し、数枚重ねた時は箔の貼付箇所及びそれに対応する印画紙の箇所には図形は現れず、又各段の印画紙では、線条の延びは少し相違する。これはさらに印画紙の配置が接地側か、或は高圧側かにより異なる。これは何れも電位分布及び電流分布の影響であろう。

### (3・7) 線条図形と印加波形

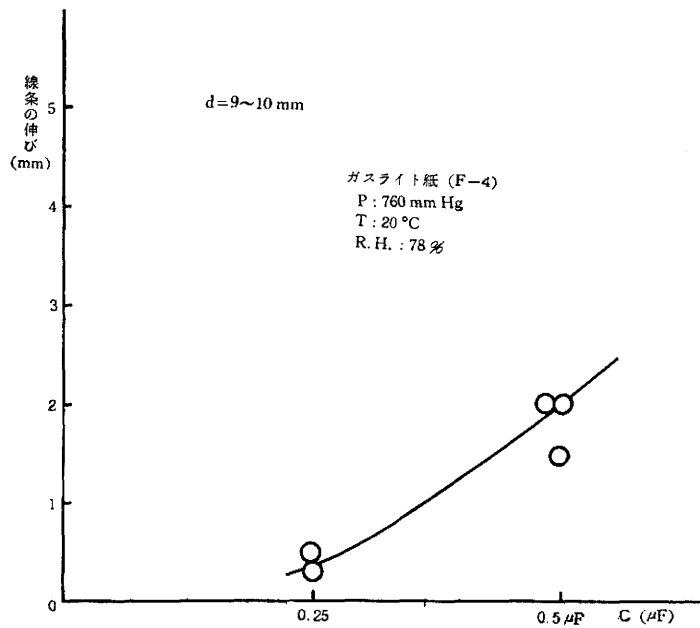
以上印加波形としては直流を用いたが比較の為に印加電圧波形として衝撃波を用いて行った場



第 27 図



第 28 図



第 29 図

合に於ては、図形は真直に延び、2～3段に重畳されたような図形が生成される(第27図)。しかし衝撃波の場合は図形は極めてうすく特に注意して空隙長を少くして測定しないと特性を知ることが困難である。このことは特異図形がエネルギーに関係あることを明かに示している。これに対応して電流波形を示すと、波形に凹みを生じ、この山の数と図形の段とが対応し、電流に関係するのがわかる。ギャップ長と線条の延びとの関係も同図の如くで、印加波の波頭長を変化した時の延びとの関係は第28図等に示される通りである。更に電源回路の平滑用コンデンサーCを可変にした時、Cと延びとの関係は第29図等に示すように略々直線的に増大する。交流(60～)印加の場合は、直流の場合と殆んど同様であるが後者に比べて幾分不明瞭である。7.7 MCの高周波電圧も印加して見たがこの時はその熱の為、急激に紙面の絶縁抵抗が増大し、且つ焼損する為に図形の生成を確かめることができなかった。(しかしゼラチン塗布のガラス板上では同様に図形の生成を認めうる。)高周波パルスについての図形の諸性質についても目下研究中である。

## 5. 結 言

以上、各章に於て得られたような実験結果の一部を挙げその各々について簡単に説明を加えたが図形生成の要因並びに機構及びその具体的経過々程については更に研究を要し次報以下に譲らざるを得なかった。その他本稿以外の諸性質も種々に見出されているので広範な解明はこれ等の報告が終り次第取まとめて行う予定で、本報ではただそれらの諸性質の簡単な説明とその列举に止まった。

終りに本研究に対し常に御指導下さった名古屋大学工学部篠原卯吉教授に対し厚く御礼申上げる次第である。

## 文 献

- (1) 池 尻 福井大学工学部研究報告 第8巻1・2号(1960)
- (2) 池尻・片川 福井大学工学部研究報告 本号

---

(受理年月日 昭和35年11月10日)